

УДК 546.05:536.46

СИНТЕЗ КОМПОЗИТА Ni—Al—C С МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А. В. Щербаков, А. Е. Сычёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН
142432 Черногловка, sytshev@ism.ac.ru

Методом электротеплового взрыва под давлением 96 МПа синтезирован композиционный материал на основе Ni—Al—C. В процессе электротеплового взрыва в порошковой реакционной среде (Ni + Al + C) формируется расплав на основе Ni и Al, в котором происходит растворение углерода. Показано, что в процессе кристаллизации конечного продукта углерод, вследствие низкой растворимости в NiAl, располагается на поверхности интерметаллидных зерен NiAl в виде многослойных графитовых нанопленок толщиной 50 ÷ 80 нм, заполняя межзеренное пространство. Микротвердость синтезированного материала составляет 3084 МПа.

Ключевые слова: электротепловой взрыв, структурообразование, углеродные пленки, интерметаллиды.

DOI 10.15372/FGV20210208

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы, содержащие в своем составе наноразмерные структуры (порошки, волокна), представляют повышенный интерес как перспективные конструкционные материалы нового поколения для широкой области использования. К полезным свойствам этих материалов можно отнести сравнительно низкую плотность, высокую температуру плавления, хорошие электро- и теплопроводность, высокую стойкость к окислению в воздухе. Известно, что высокие характеристики жаропрочности сплавов и композитов на основе твердых растворов Ni—Al достигаются за счет формирования интерметаллидной γ' -фазы (Ni₃Al), характеризующейся аномалией в поведении зависимости прочности от температуры [1]. Термическая и термомеханическая стабильность структуры и свойств таких материалов могут быть увеличены путем дисперсионного упрочнения субмикронными и наноразмерными частицами вторичных фаз (карбидов, нитридов и других соединений) на основе тугоплавких и редкоземельных металлов [2, 3]. Повышенный интерес вызывает получение интерметаллидов на основе Ni—Al с до-

бавками углерода (графит, сажа, нановолокно, графен). Остается малоизученным влияние наноразмерного углерода в виде нанотрубок или нановолокон, а также графеноподобного углерода на структурообразование и формирование свойств такого рода композитов. Известно, что композиты Al—C являются перспективными для структурных применений из-за их высоких специфических свойств [1]. Получение таких композитов путем инфильтрации расплавленного алюминия в заготовки из углеродных волокон связано с некоторыми проблемами, обусловленными смачиванием углеродных волокон расплавленным алюминием, ухудшением свойств углеродных волокон при обработке композита и образованием хрупких продуктов реакции между углеродным волокном и матрицей. Для нанесения покрытий на углеродные волокна используют электролитическое осаждение, гальванопокрытие, осаждение из паровой фазы и плазменное напыление [2].

В свою очередь Ni используется для создания покрытий на углеродных волокнах в композитах из металлической матрицы. Поскольку большинство композитов с металлической матрицей можно рассматривать как неравновесные системы во время их получения и их высокотемпературной эксплуатации, существует градиент химического потенциала на интерфейсах волокно/матрица и волокно/покрытие/матрица. Эта разница в хими-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00181).

© Щербаков А. В., Сычёв А. Е., 2021.

ческом потенциале является движущей силой диффузии и/или химической реакции, когда композиты нагреваются до повышенных температур [3].

В работах [4–7] рассмотрены особенности образования фаз при механохимическом синтезе смесей элементарных порошков Ni и Al с различным содержанием графита. В результате механохимического синтеза образовались пересыщенные твердые ГЦК-растворы Ni(Al,C), в которых количество углерода достигало $0.5 \div 0.6$ ат./эл.яч. В равновесном упорядоченном состоянии в перовскитном карбиде Ni_3AlC_x количество углерода составляет $x < 0.3$ ат./эл.яч. Компактирование МС твердых растворов Ni(Al,C) методом горячего изостатического прессования приводило к образованию микроструктуры, состоящей из микрозерен ($2 \div 5$ мкм) упорядоченной фазы Ni_3AlC_x , окруженных наноразмерным (< 50 нм) графитом. Исследование особенностей горения и структурообразования при проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе Ni—Al—C выполнено в [8, 9].

Целью данной работы является получение композиционного материала Ni—Al—C с многослойными углеродными наноструктурами методом электротеплового взрыва под давлением (ЭТВ) [10–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Проведен синтез композита Ni—Al—C методом ЭТВ реакционного образца в условиях квазиизостатического сжатия. Исходные порошки никеля (марка ПНК-1), алюминия (марка АСД-1) и технического углерода (сажа, марка П803-Т) перемешивались в фарфоровой ступке для получения стехиометрической смеси Ni + Al с содержанием сажи 3 % (мас.). Образец цилиндрической формы массой $m = 28$ г, диаметром $d = 20$ мм и высотой $h = 25$ мм прессовали под давлением $p = 80$ МПа ($F = 25$ кН) до плотности $\rho = 3.57$ г/см³. Затем образец помещали в реакционную пресс-форму, а пространство между боковой стенкой пресс-формы и образцом заполняли диэлектрическим порошком SiO₂. После нагружения верхним пуансоном до давления $p = 96$ МПа образец нагревали прямым пропусканием электрического тока и регистрировали изменения электрических параметров. Основой метода ЭТВ является нагрев реакционноспособного образца прямым пропусканием через него электрического

тока, приводящий к взаимодействию исходных реагентов и последующей кристаллизации конечного продукта.

Синтезированные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М и электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55, с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Микротвердость синтезированных материалов измерялась по стандартной методике на приборе ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости электрического напряжения U и тока I от времени. В процессе ЭТВ электрическое напряжение U практически не изменяется и находится

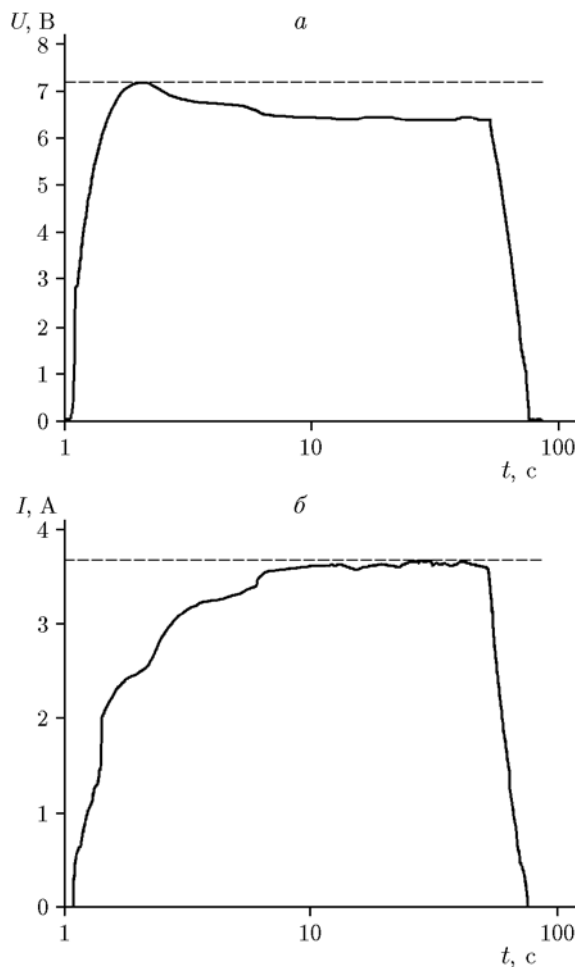


Рис. 1. Зависимости электрического напряжения (а) и тока (б) от времени

в диапазоне $6 \div 7$ В, а ток I постепенно увеличивается от 0 до 3.5 кА. Полученные зависимости параметров ЭТВ указывают на особенности процесса в проведенных экспериментах. Из представленных зависимостей видно, что продолжительность процесса, в течение которого к образцу было приложено электрическое напряжение U , составляет примерно 78 с (рис. 1, *a*). В течение этого времени происходит нагрев образца, приводящий к плавлению и взаимодействию реагентов.

Из полученных значений электрических параметров по закону Ома были определены электрическое сопротивление образца R и мощность джоулева нагрева P . На рис. 2 представлены зависимости относительного сопротивления R/R_{\max} и электрической мощности P от времени, по которым определяли стадии

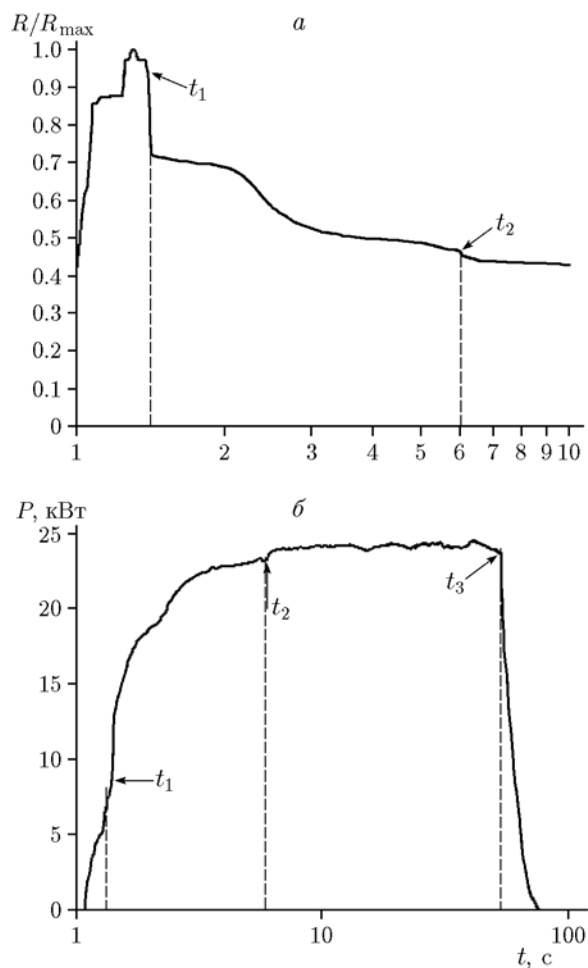


Рис. 2. Зависимости относительного сопротивления (*a*) и мощности джоулева нагрева (*б*) от времени

ЭТВ. Длительность ЭТВ в гетерогенной смеси Ni + Al + C составляет секунды. Под действием внешней нагрузки происходят консолидация горячего продукта ЭТВ и образование плотного композиционного материала. На начальной стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление R увеличивается до максимального значения ($R/R_{\max} = 1$). В момент времени $t_1 = 1.4$ с образец воспламеняется. Электрическое сопротивление R при этом резко падает на 30 % от максимального значения, а электрическая мощность P увеличивается с 9 до 13 кВт. Это связано с реакционным взаимодействием при нагреве и увеличением площади контактной поверхности между структурными составляющими образца (порошками Ni, Al и C) [13, 14]. При дальнейшем нагреве до момента $t_2 = 6$ с происходит плавное уменьшение электрического сопротивления R до 46 % от максимального значения, связанное со спеканием и усадкой образца. После 6 с нагрева электрическое сопротивление R не изменяется.

В момент времени $t_3 = 53$ с электрическое напряжение начинали плавно уменьшать до нуля. Из полученных значений электрической мощности от времени были определены количества джоулева тепла, подведенные к образцу до обозначенных моментов времени: $Q(t_1) = 2$ кДж, $Q(t_2) = 101$ кДж, $Q(t_3) = 1\,237$ кДж. То есть расчет показывает, что всего к образцу было подведено 1394 кДж энергии. Макрокинетические особенности взаимодействия в системе Ni—Al детально описаны в работах [15–20], где представлена стадийность фазообразования в этой реакционной смеси. Пикнометрическая плотность синтезированного образца составляет 5.09 г/см³. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3) показали, что основной фазой является моноалюминид никеля NiAl (β -фаза) с упорядоченной ОЦК кристаллической решеткой типа CsCl (B2). В области $26.4 \div 26.6^\circ$ на рентгенограмме наблюдается слабый пик, соответствующий графиту.

Микроструктура синтезированного материала аналогична структуре интерметаллидов на основе системы Ni—Al, синтезированных методами СВС, теплового взрыва и искрового плазменного спекания (ИПС) [8, 9, 21–26].

Характерный размер зерен NiAl составляет $5 \div 10$ мкм (рис. 4). На изломе образцов наблюдаются характерные образования на основе многослойных графеноподобных нанопленок толщиной $50 \div 80$ нм, расположенные на по-

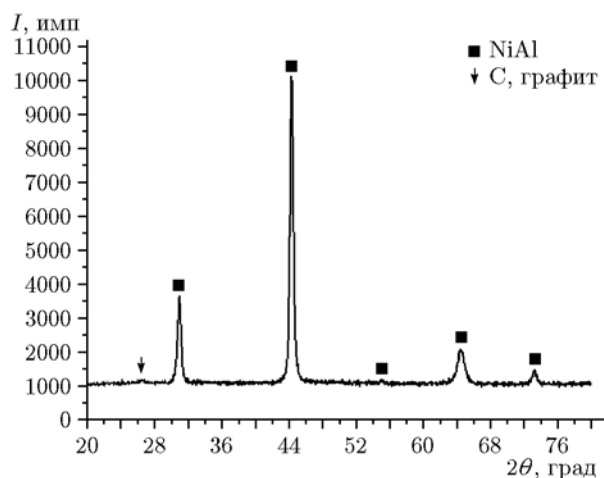


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ синтезированного композита Ni—Al—C

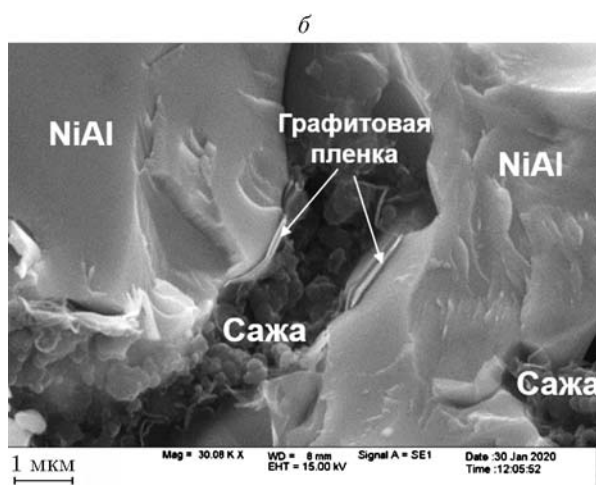
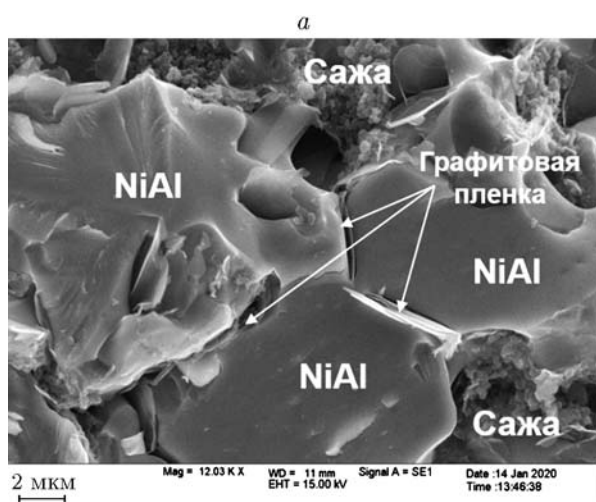


Рис. 4. Микроструктура излома синтезированного композита Ni—Al—C

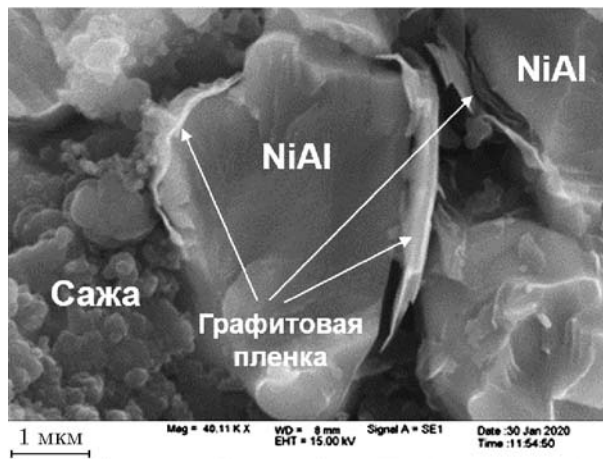


Рис. 5. Фрагмент структуры излома композита Ni—Al—C

верхности и в межзеренном пространстве интерметаллидных зерен NiAl, а также видны частицы непрореагировавшей сажи (рис. 4, 5). Интерметаллидные зерна NiAl имеют округлую форму. Микротвердость синтезированного материала в разных точках образца имеет среднее значение (при нагрузке 50 г) $H_{\mu} = 3084 \pm 285$ МПа. Разброс значений H_{μ} , скорее всего, связан с неоднородностью микроструктуры синтезированного образца и ориентаций зерен NiAl.

Учитывая, что в исходной смеси использовалась сажа, являющаяся рентгеноаморфной, можно сделать вывод об образовании (из сажи) в процессе ЭТВ аллотропной модификации углерода в виде многослойных графеноподобных пленок [27]. Микротвердость образцов H_{μ} , полученных методом ЭТВ, немного выше, чем синтезированных методом ИПС и СВС, что связано с более высокой плотностью и меньшей пористостью образцов, синтезированных при более высоком давлении прессования. Давление прессования в случае ЭТВ составляло 80 МПа, а в случае ИПС — 50 МПа.

Для сравнения, при измерении микротвердости H_{μ} (при нагрузке на индентор $P = 50$ г) образцов, синтезированных методом ИПС составов Ni + Al + xC, содержащих 2 и 4 % C (мас.), получены средние значения микротвердости 2978 и 2771 МПа соответственно.

На рис. 6 представлены результаты микроструктурного анализа. Алюминий и никель достаточно равномерно распределены по поверхности образца в исследуемом сечении. Углерод (графит) в основном расположен на

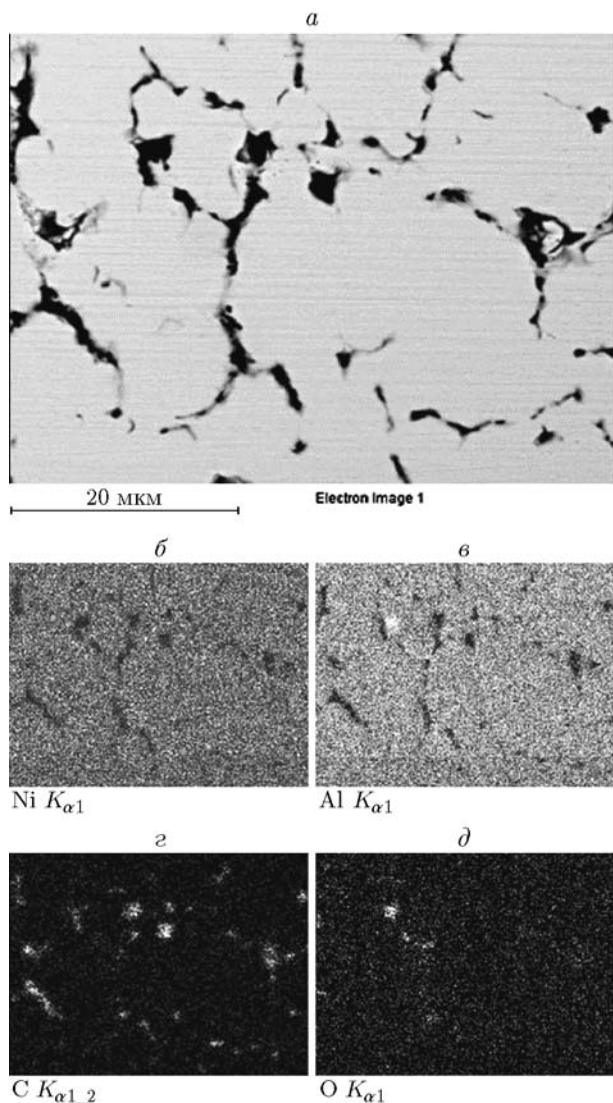


Рис. 6. Микроструктура синтезированного образца (а) и карты распределения Ni (б), Al (в), O (г) и C (д) на его поверхности

межфазных границах интерметаллидных зерен NiAl и в поровом пространстве. Обнаружено также присутствие кислорода, что является следствием проведения синтеза ЭТВ в воздухе.

Концентрационные профили распределения элементов (Ni, Al, C, O) по сечению образца, полученные по данным энергодисперсионного анализа (рис. 7, вдоль линии сканирования), показывают, что межзеренное пространство (прослойки черного цвета, рис. 7,а) в основном состоит из углерода и небольшого количества кислорода, а интерметаллидные зерна имеют в своем составе только никель и алюминий (рис. 7,б,в). При этом характер распре-

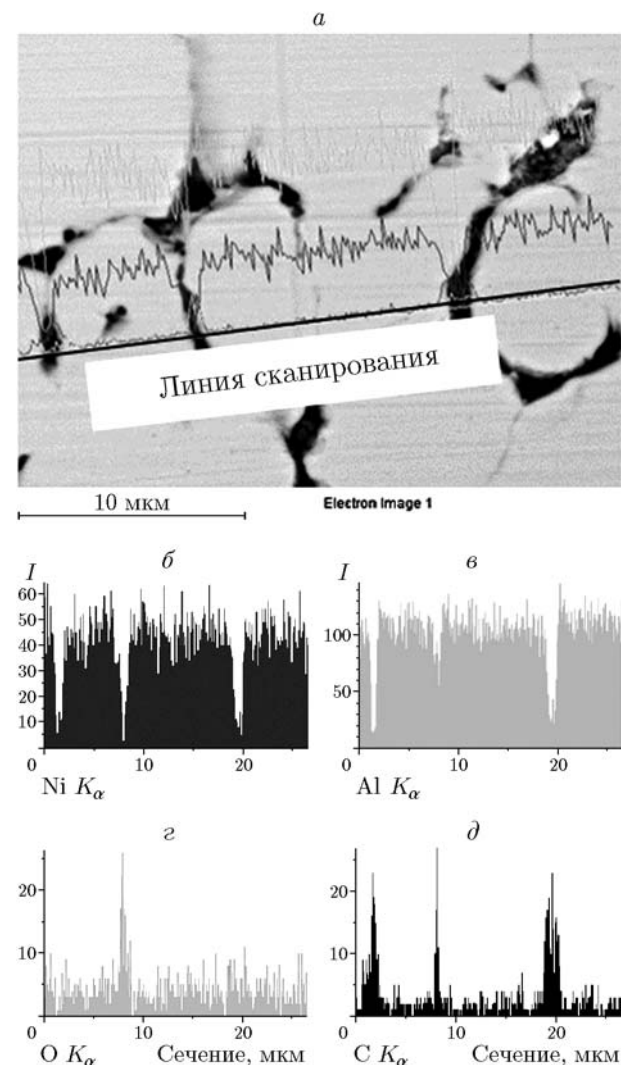


Рис. 7. Микроструктура (а) и концентрационные профили распределения Ni (б), Al (в), O (г) и C (д) по сечению образца

деления никеля и алюминия в интерметаллидных зернах весьма однороден. Толщина углеродсодержащих межзеренных прослоек достигает 1 ÷ 2 мкм.

В процессе ЭТВ в реакционной среде Ni + Al + C формируется расплав на основе Ni и Al. Известно, что углерод может испытывать фазовые превращения, переходя из одной фазы в другую в зависимости от условий [28]. Растворение углерода в расплаве Ni—Al может проходить по двум механизмам атомарного растворения с образованием раствора углерода в никеле (α -Ni) или равновесной эвтектики (α -Ni—Ni₃C) [5] и с диспергированием, т. е. с образованием в расплаве крупных ча-

стиц в виде отдельных структурных фрагментов на межфазной границе под влиянием адсорбционного понижения прочности [29], которые затем всплывают, образуя на поверхности расплава многослойную графитовую пленку. Принимая во внимание тот факт, что параметры решетки кристаллической грани (111) никеля практически совпадают с параметрами решетки графена [30], можно предположить возможность образования различных углеродных фаз (карбидов алюминия, никеля, а также твердых ГЦК-растворов Ni(Al,C)) [31], в том числе и многослойного графена на поверхности никеля в процессе ЭТВ.

ВЫВОДЫ

Методом электротеплового взрыва под давлением синтезирован композит на основе системы Ni—Al—C. Показано, что в процессе синтеза углерод в виде многослойных углеродных нанопленок толщиной $50 \div 80$ нм располагается на поверхности интерметаллидных зерен NiAl, заполняя межзеренное пространство. Микротвердость синтезированного материала составила 3084 МПа.

Авторы выражают благодарность Д. Ю. Ковалеву за выполнение рентгенофазовых исследований, Н. И. Мухиной за микроструктурный анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rocher J. P., Quenisset J. M., Naslain R. A new casting process for carbon (or SiC-based) fibre-aluminium matrix low-cost composite materials // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1985. — V. 4. — P. 1527. — <https://doi.org/10.1007/BF00721386>.
2. Honjo K., Shindo A. Influence of carbide formation on the strength of carbon fibers on which silicon and titanium have been deposited // *J. Mater. Sci.* — 1986. — V. 21. — P. 2043. — <https://doi.org/10.1007/BF00547945>.
3. Chou T. W., Kelly A., Okura A. Fibre-reinforced metal-matrix composites // *Composites.* — 1985. — V. 16. — P. 187–206. — [http://dx.doi.org/10.1016/0010-4361\(85\)90603-2](http://dx.doi.org/10.1016/0010-4361(85)90603-2).
4. Портной В. К., Леонов А. В., Логачев А. И., Логачев А. В. Механохимический синтез, компактирование интерметаллических сплавов с нанокристаллическими элементами субструктуры // *Изв. РАН. Сер. физ.* — 2012. — Т. 76, № 1. — С. 71–73.
5. Портной В. К., Леонов А. В., Логачев А. В., Стрелецкий А. Н., Попов В. А. Механохимический синтез как метод введения углерода в интерметаллид Ni₃Al // *Физика металлов и металловедение.* — 2012. — Т. 113, № 12. — С. 123.
6. Портной В. К., Леонов А. В., Фадеева В. И., Федотов С. А. Механохимический синтез в системе Ni—Al—C // *Изв. РАН. Сер. физ.* — 2007. — Т. 71, № 12. — С. 1736–1739.
7. Silvain J. F., Heintz J. M., Lahaye M. Interface analysis in Al and Al alloys/Ni/carbon composites // *J. Mater. Sci.* — 2000. — V. 35. — P. 961. — <https://doi.org/10.1023/A:1004714911693>.
8. Кочетов Н. А., Сычев А. Е. Влияние содержания углерода и механической активации на горение системы Ni—Al—C // *Физика горения и взрыв.* — 2019. — Т. 55, № 6. — С. 58–64. — DOI: 10.15372/FGV20190608.
9. Sytshev A. E., Kochetov N. A., Vadchenko S. G., Kovalev D. Yu., Shchukin A. S. Processing of Ni–Al intermetallic with 2D carbon components // *Mater. Chem. Phys.* — 2019. — V. 238, N 1. — 121898. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121898.
10. Щербаков А. В., Баринов В. Ю., Щукин А. С., Ковалев И. Д., Щербаков В. А., Маликина Т. Д., Альхименов А. И. Синтез композита TiB₂—30CrB методом электротеплового взрыва под давлением // *Фундамент. исслед.* — 2017. — № 11-2. — С. 344–349.
11. Щербаков В. А., Щербаков А. В., Алымов М. И., Баринов В. Ю., Ковалев И. Д., Маликина Т. Д., Альхименов А. И. Получение композитов TiB₂—CrB методом электротеплового взрыва под давлением // *Фундамент. исслед.* — 2018. — № 2. — С. 39–45.
12. Shcherbakov A. V., Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu., Vadchenko S. G., Linde A. V. Influence of the mechanical activation of reaction mixture on the formation of microstructure of ZrB₂—CrB composites obtained by electrothermal explosions under pressure // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — V. 60, N 2. — P. 223–226. — DOI: 10.1007/s11148-019-00340-y.
13. Liu X., Song X., Zhang J. Current distribution and neck growth during spark plasma sintering conductive powder // *Int. J. Comput. Aided Eng. Technol.* — 2008. — V. 1, N 1. — P. 94–104. — DOI: 10.1504/IJCAET.2008.021258.
14. Olevsky E. A., Dudina D. V. Field-assisted Sintering: Science and Applications. — Springer, 2018. — P. 425. — <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76032-2>.
15. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // *Физика горения и взрыва.* — 1988. — Т. 24, № 3. — С. 67–74.
16. Шляев М. И., Борzych В. Э., Дорохов А. Р. Определение термокинетических параметров из обратной задачи электротеплового взрыва // *Физика горения и взрыва.* — 1992. — Т. 28, № 3. — С. 53–57.

17. He X., Xu X., Han J., Wood J. V. Kinetic parameters of the thermal explosion reaction of Ni—Al—Fe system // J. Mater. Sci. Lett. — 1999. — V. 18, N 15. — P. 1201–1202.
18. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Евстигнеев В. В., Ляхов Н. З. Аномальное снижение энергии активации и температуры инициирования теплового взрыва в механически активированном составе 3Ni + Al // Докл. АН. — 2009. — Т. 426, № 6. — С. 754–757.
19. Shteinberg A. S., Lin Y., Son S. F., Mukasyan A. S. Kinetics of high temperature reaction in Ni—Al system: influence of mechanical activation // J. Phys. Chem. A. — 2010. — V. 114, N 20. — P. 6111–6116. — DOI: 10.1021/jp1018586.
20. Овчаренко В. Е., Лапшин О. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллида Ni₃Al под давлением // Физика горения и взрыв. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 71–75.
21. Thiers L., Mukasyan A. S., Varma A. Thermal explosion in Ni—Al system: influence of reaction medium microstructure // Combust. Flame. — 2002. — V. 131, N 1-2. — P. 198–209. — DOI: 10.1016/S0010-2180(02)00402-9.
22. White J. D. E., Reeves R. V., Son S. F., Mukasyan A. S. Thermal explosion in Al—Ni system: Influence of mechanical activation // J. Phys. Chem. A. — 2009. — V. 113, N 48. — P. 13541–13547. — DOI: 10.1021/jp905175c.
23. Orru R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // Mater. Sci. Eng.: R: Reports. — 2009. — V. 63, N 4-6. — P. 127–287. — DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.003.
24. Mukasyan A. S., White J. D. E., Kovalev D. Y., Kochetov N. A., Ponomarev V. I., Son S. F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: influence of mechanical activation // Physica B: Condensed Matter. — 2010. — V. 405, N 2. — P. 778–784. — DOI: 10.1016/j.physb.2009.10.001.
25. Шукин А. С., Щербаков А. В., Сычѳв А. Е., Щербаков В. А. Синтез композита на основе системы W—Ni—Al методом электро-теплового взрыва под давлением // Письма о материалах. — 2018. — Т. 8, № 3. — С. 274–277. — DOI: 10.22226/2410-3535-2018-3-274-277.
26. Шукин А. С., Ковалев Д. Ю., Сычѳв А. Е., Щербаков А. В. Получение новых интерметаллидных фаз в системе Ta—Ni—Al // Перспект. материалы. — 2019. — № 10. — С. 5–15. — DOI: 10.30791/1028-978X-2019-10-5-13.
27. Сычѳв А. Е., Кочетов Н. А., Аборкин А. В., Ковалев Д. Ю., Хорьков К. С. Формирование графеновых структур в материале на основе Ni—Al—C синтезированном методом искрового-плазменного спекания // Синтез и консолидация порошковых материалов: сб. тез. междунар. конф. (23–26 октября 2018 г., Черно-головка). — М.: Торус пресс, 2018. — С. 668–671. — DOI: 10.30826/SCPM2018137.
28. Шипков Н. Н., Костиков В. И., Непрошин Е. И., Демин А. В. Рекристаллизованный графит. — М.: Металлургия, 1979.
29. Ребиндер П. А., Шукин Е. Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Успехи физ. наук. — 1972. — Т. 108, № 9. — С. 3–42.
30. Kozlov S. M., Vines F., Gorling A. Bonding mechanisms of graphene on metal surfaces // J. Phys. Chem. C. — 2012. — V. 116. — P. 7360.
31. Bartelt N. C., McCarty K. F. Graphene growth on metal surfaces // Graphene Fundamentals and Functionalities. — 2012. — V. 37, N 12. — P. 1158–1165. — DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.237>.

Поступила в редакцию 13.02.2020.

После доработки 21.09.2020.

Принята к публикации 06.10.2020.